

DERWENT-ACC-NO: 1993-105212

DERWENT-WEEK: 199313

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Vol. hologram optical film for window  
transmitting on in visible light - obtd by hardening  
photopolymerisable composite contg. quat. ammonium cation and  
borate anion initiator with same phase optical beams from 2  
different directions

PATENT-ASSIGNEE: ASAHI GLASS CO LTD[ASAG]

PRIORITY-DATA: 1991JP-0233859 (August 21, 1991)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
<u>JP 05046061 A</u>	February 26, 1993	N/A
004 G03H 001/02		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 05046061A	N/A	1991JP-0233859
August 21, 1991		

INT-CL (IPC): G03F007/004, G03F007/027, G03F007/029,  
G03F007/031,  
G03H001/02

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 05046061A

BASIC-ABSTRACT:

Film is obtd. by applying optical beams of the same phase onto a photopolymerisation composite contg. optical radical polymerisation initiator comprising quat. ammonium cation, and borate anion, and radical polymerisable organic cpd. from two directions, and hardening the composite by using the interference effect of the two optical beams. The optical film has a

layer  
structure of which the diffraction index is periodically changed.

A window uses the vol hologram optical film. The window reflects IR beams and transmits visible light.

A layer of high diffraction index and layer of low diffraction index are repeatedly stacked in the optical film.

USE/ADVANTAGE - The vol hologram optical film is photopolymerisable by long wavelength visible light and near IR beams can be obtd.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: VOLUME HOLOGRAM OPTICAL FILM WINDOW TRANSMIT VISIBLE LIGHT OBTAIN

HARDEN PHOTOPOLYMERISE COMPOSITE CONTAIN QUATERNARY AMMONIUM CATION  
BORATE ANION INITIATE PHASE OPTICAL BEAM DIRECTION

DERWENT-CLASS: A89 G06 P84 V07

CPI-CODES: A02-A09; A08-C09; A10-B06; A11-C02B; A12-L02; G06-D; G06-E;  
G06-G18;

EPI-CODES: V07-F02C; V07-M;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0171 0172 0231 2016 2020 2066 2079 2102 2194 2198 2285  
2300 2493  
2805 2809

Multipunch Codes: 014 04- 08& 15& 15- 20- 231 341 347 353 359 473 48-  
524 63&  
658 679 691

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1993-047017

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1993-079528

PAT-NO: JP405046061A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 05046061 A

TITLE: VOLUME HOLOGRAM OPTICAL FILM AND PRODUCTION  
THEREOF AND WINDOW FORMED BY USING THIS FILM

PUBN-DATE: February 26, 1993

INVENTOR-INFORMATION:  
NAME  
KORISHIMA, TOMONORI  
TANABE, YUZURU

ASSIGNEE-INFORMATION:  
NAME  
ASAHI GLASS CO LTD

COUNTRY  
N/A

APPL-NO: JP03233859

APPL-DATE: August 21, 1991

INT-CL (IPC): G03H001/02, G03F007/004 , G03F007/027 , G03F007/029  
, G03F007/031

US-CL-CURRENT: 359/3

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the film which can be photopolymerized by a long wavelength region of visible light or near IR light by using a photopolymerized compsn. contg. a specific photoradical polymn. initiator and radically polymerizable org. compd. and having the layer structure of periodically varying refractive indices by photopolymn.

CONSTITUTION: The photo-radical polymn. initiator consisting of a quaternary ammonium cation and borate anion is used as the photopolymn. initiator. The

quaternary ammonium cation has preferably absorption in the visible light to the near IR light. The photopolymerized compsn. consisting of such photo-radical polymn. initiator and the radically polymerizable org. compd. as essential components is used. Such compsn. is applied with rays unified in phases on one straight line or from two directions so that the photopolymerized compsn. is cured in a laminar form by utilizing the interference effect of the two rays. The curing over the entire part is completed by light or heat. etc. The volume hologram optical film having the layer structure of periodically varying refractive indices is obtd. in this way.

COPYRIGHT: (C)1993, JPO&Japio

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-46061

(43)公開日 平成5年(1993)2月26日

(51)IntCl <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 H 1/02		8106-2K		
G 0 3 F 7/004	5 2 1	7124-2H		
7/027		9019-2H		
7/029		9019-2H		
7/031		9019-2H		

審査請求 未請求 請求項の数4(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平3-233859

(22)出願日 平成3年(1991)8月21日

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者 郡島 友紀

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 田辺 謙

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁理士 泉名 謙治

(54)【発明の名称】 体積ホログラム光学フィルム及びその製造方法及びそれを用いた窓

(57)【要約】

【目的】可視光の長波長域または近赤外光で光重合可能な体積ホログラム光学フィルムを得る。

【構成】4級アンモニウム陽イオンとボレート陰イオンからなる光ラジカル重合開始剤とラジカル重合可能な有機化合物とを含む光重合組成物を用いて、光重合により屈折率が周期的に変化する層構造を有する体積ホログラム光学フィルムを得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】4級アンモニウム陽イオンとボレート陰イオンからなる光ラジカル重合開始剤とラジカル重合可能な有機化合物を必須成分とする光重合組成物に、1直線上にない2方向から位相の揃った光線をあて、それら二つの光線の干渉効果を利用して光重合組成物を硬化させてなり、屈折率が周期的に変化する層構造を有することを特徴とする体積ホログラム光学フィルム。

【請求項2】4級アンモニウム陽イオンとボレート陰イオンからなる光ラジカル重合開始剤とラジカル重合可能な有機化合物を必須成分とする光重合組成物に、1直線上にない2方向から位相の揃った光線をあて、それら二つの光線の干渉効果を利用して光重合組成物を層状に硬化させる工程と、ついで全体の硬化を完了する工程とからなり、屈折率が周期的に変化する層構造を有することを特徴とする体積ホログラムフィルムの製造方法。

【請求項3】請求項1の体積ホログラム光学フィルムを用いたことを特徴とする窓。

【請求項4】請求項3の窓において、赤外線を反射し、可視光を透過させることを特徴とする窓。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、光重合性化合物を用いた体積ホログラム光学フィルム及びその製造方法及びそれを用いた窓に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】体積ホログラム光学フィルムとして、樹脂フィルム中に屈折率の異なる層が層状に積層されたものが知られている。これは、例えば光硬化性樹脂に1直線上にない2方向から位相の揃った光線をあてて、干渉を生じさせ、層状に屈折率の異なる層が積層されるようにして製造されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】この場合、光重合開始剤としてはビスイミダゾール類とシクロペンタノン-2,5-ビスメチレン類の組み合わせ等が知られているが、必ずしも、得られた体積ホログラム光学フィルムの耐熱性や耐光性は優れていない。また、従来の光重合開始剤は

青色から緑色の光には感度が良いものの、赤色から近赤外光に対しては感度が低く、近年需要が増してきたこれらの波長領域の体積ホログラム光学フィルムの製造には適していなかった。

## 【0004】

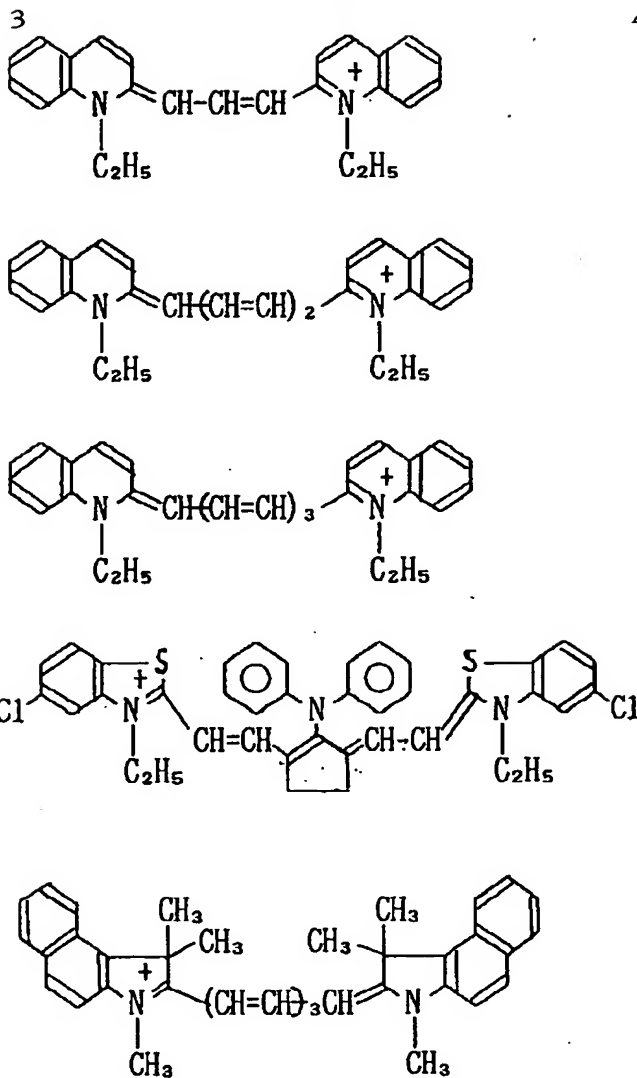
【課題を解決するための手段】本発明は、前記のような課題を解決するためになされたものであり、4級アンモニウム陽イオンとボレート陰イオンからなる光ラジカル重合開始剤とラジカル重合可能な有機化合物を必須成分とする光重合組成物に、1直線上にない2方向から位相の揃った光線をあて、それら二つの光線の干渉効果を利用して光重合組成物を硬化させてなり、屈折率が周期的に変化する層構造を有することを特徴とする体積ホログラム光学フィルム、及び、4級アンモニウム陽イオンとボレート陰イオンからなる光ラジカル重合開始剤とラジカル重合可能な有機化合物を必須成分とする光重合組成物に、1直線上にない2方向から位相の揃った光線をあて、それら二つの光線の干渉効果を利用して光重合組成物を層状に硬化させる工程と、ついで全体の硬化を完了する工程とからなり、屈折率が周期的に変化する層構造を有することを特徴とする体積ホログラムフィルムの製造方法、及び、それを用いたことを特徴とする窓、及び、それを用いて赤外線を反射し、可視光を透過させることを特徴とする窓を提供するものである。

【0005】本発明の体積ホログラム光学フィルムは、屈折率の高い層と、屈折率の低い層とが繰り返し積層されている。もちろん、屈折率の高い層と屈折率の低い層とが完全に分離した状態でもよいが、通常は徐々に屈折率が変化している。

【0006】本発明では、光重合開始剤として、4級アンモニウム陽イオンとボレート陰イオンからなる光ラジカル重合開始剤を用いる。この場合、4級アンモニウム陽イオンが可視光から近赤外に吸収を持つことが好ましく、4級アンモニウム陽イオンはシアニンアミニウム、インモニウム系色素であることが好ましい。具体的な陽イオンとしては、以下のような陽イオンがある。

## 【0007】

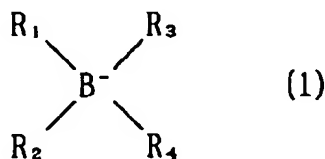
## 【化1】



【0008】ボレート陰イオンは下記一般式(1)で表される。なお、式中 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ は各々独立に、アルキル基、アリール基、アルキルアリレン基、アリールアルキレン基、アリル基、アルケニル基、アルキニル基、脂環式及び飽和または不飽和のヘテロ環式基を示し、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ の中の少なくとも一個は炭素数1～8のアルキル基または炭素数7～16のアリールアルキレンである。

【0009】

【化2】



【0010】このうち、好ましいボレート陰イオンは、光により分解してトリアリルボロンとアルキルラジカルまたはアリールアルキルラジカルになるものである。こ\*50

\*れには例えば、トリフェニルブチルボレート陰イオンやトリアニシルブチルボレート陰イオン等がある。

【0011】これらの光ラジカル重合開始剤は、ラジカル重合過程で酸素を吸収しうるN,N-ジアルキルアニリンなどを併用してもよく、有機ホウ素のアンモニウム塩、例えばテトラブチルアンモニウムブチルトリホスフェート等を併用してその分解を促進してもよい。

【0012】本発明で用いるラジカル重合可能な有機化合物は慣用のラジカル重合可能なエチレン性不飽和化合物であればよい。代表的な化合物としては、アクリル系光重合性化合物がある。例えば、各種アクリレートモノマー、アクリレートオリゴマー等を混合して使用する。

【0013】本発明では、これにさらにホログラムの形成を容易にするため、熱重合可能なモノマーや未硬化物の混合液に可溶なポリマー性バインダーを併用してもよい。このほか、これに粘度調整剤、着色剤、色素等の添加剤を添加しても良い。

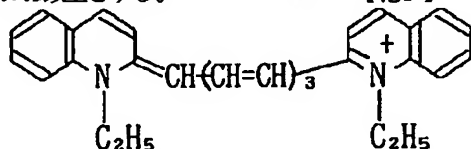
【0014】本発明では、この光ラジカル重合開始剤とラジカル重合可能な有機化合物を必須成分とする光重合

5

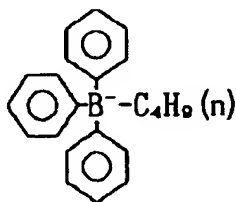
組成物を用いる。これに、1直線上にない2方向から位相の揃った光線をあて、それら二つの光線の干渉効果を利用して光重合組成物を層状に硬化させる。次いで、光または熱等により全体の硬化を完了する。これにより、屈折率が周期的に変化する層構造を有する体積ホログラム光学フィルムを製造する。

【0015】この体積ホログラム光学フィルムは、屈折率の異なる層によって回折を行う。本発明では、従来光重合の開始が困難であった可視光から近赤外に吸収を持つ4級アンモニウム陽イオンを用い、可視光から近赤外の波長で光重合を開始できる。このため、屈折率の異なる層のピッチを大きく取ることができるので、可視光から近赤外の波長でホログラム特性を生じせしめることができる。

【0016】本発明ではこのようにして、屈折率が異なる層が積層される。この屈折率差は理想的には、2つの層間で屈折率 $n_1$ が $n_2$ に急激に変化するものであるが、実際の体積ホログラム光学フィルムでは、通常徐々に屈折率が変化している。このため、その屈折率の高い層の中の最大値を $n_1$ 、屈折率の低い層の中の最小値を $n_2$ とし、屈折率差 $\Delta n$ を $\Delta n = n_1 - n_2$ で表す。本発明では、この屈折率差 $\Delta n$ は、回折効率と回折光の半値幅に関連するので、大きい程よく、この層間の屈折率差を少なくとも0.02以上とし、好ましくは0.05以上とする。



(2)



【0021】露光用の光源として、近赤外半導体レーザー（波長830nm）を光源として用い、ビームエクspanderで平行光線とし、これを鏡を用いて二つの光束にした後、1直線上にない2方向からガラス板上に流延した未硬化の混合液に照射した。その後、全体をハロゲンランプ光をあてて硬化を完了させて、体積ホログラム光学フィルムを製造した。

【0022】この体積ホログラムフィルムは850nm付近に反射能を有していた。この体積ホログラム光学フィルムを、一対のガラス板の間にはさみ込んで窓にしたとこ※

6

\*【0017】この層の数は、所望の回折効率によって決まるが、ピッチ（屈折率の高い層と低い層とを1組にして1ピッチとする）にしておおむね10～100程度である。屈折率差 $\Delta n$ が0.2程度の場合、30ピッチ積層することにより、回折効率はほぼ90%を超える。屈折率差 $\Delta n$ が0.1程度の場合には、同程度の回折効率を得るためには、約60ピッチ程度積層する必要がある。

【0018】本発明では、この層構造は、フィルム面に平行であってもよいし、フィルム面に対して特定の角度傾斜していてもよい。フィルム面に平行に近い場合、反射型の体積ホログラムになるし、フィルム面に垂直に近い場合、透過型の体積ホログラムになる。

【0019】

【実施例】実施例1

アクリル系光重合性モノマー、オリゴマーと下記式(2)で表される4級アンモニウム陽イオンとボレート陰イオンからなる光ラジカル重合開始剤と、N,N-ジメチルアニリン、ポリビニルブチラール、N-ビニルカルバゾール、2-フェノキシエチルアクリレート、溶媒であるテトラヒドロフラン、メタノールとを混合し、未硬化の光重合組成物の混合液を得た。この混合液をガラス板に流延した。

【0020】

【化3】

※ろ、近赤外線を反射し、可視光を透過する窓になった。

【0023】

【発明の効果】本発明によれば、得られた体積ホログラムフィルムの耐熱性や耐光性は優れており、また、赤色から近赤外光に対して感度が高く、近年需要が増してきたこれらの波長領域の体積ホログラムフィルムの製造に適する。

【0024】本発明は、本発明の効果を損しない範囲内で種々の応用が可能である。



(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-46060

(43)公開日 平成5年(1993)2月26日

(51)IntCl <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 H 1/02		8106-2K		
G 0 3 F 7/004	5 2 1	7124-2H		
7/027		9019-2H		
7/029		9019-2H		
7/031		9019-2H		

審査請求 未請求 請求項の数5(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平3-233858

(22)出願日 平成3年(1991)8月21日

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者 郡島 友紀

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁理士 泉名 謙治

(54)【発明の名称】 体積ホログラム光学フィルムおよびその製造方法およびそれを用いた窓

(57)【要約】

【目的】可視光の長波長域または近赤外光で光重合可能な体積ホログラム光学フィルムを得る。

【構成】4級アンモニウム陽イオンとボレート陰イオンからなる光ラジカル重合開始剤とラジカル重合可能な有機化合物と液晶とを含む光重合組成物を用いて、光重合により屈折率が周期的に変化する層構造を有する体積ホログラム光学フィルムを得る。特に、光重合時に電場のような外場を印加すると、よりホログラム特性が良くなる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】4級アンモニウム陽イオンとボレート陰イオンからなる光ラジカル重合開始剤とラジカル重合可能な有機化合物と液晶とを必須成分とする光重合組成物に、1直線上にない2方向から位相の揃った光線をあて、それら二つの光線の干渉効果を利用して光重合組成物を硬化させてなり、屈折率が周期的に変化する層構造を有することを特徴とする体積ホログラム光学フィルム。

【請求項2】4級アンモニウム陽イオンとボレート陰イオンからなる光ラジカル重合開始剤とラジカル重合可能な有機化合物と液晶とを必須成分とする光重合組成物に、1直線上にない2方向から位相の揃った光線をあて、それら二つの光線の干渉効果を利用して光重合組成物を層状に硬化させる工程と、ついで全体の硬化を完了する工程とからなり、屈折率が周期的に変化する層構造を有することを特徴とする体積ホログラムフィルムの製造方法。

【請求項3】請求項2において、2つの硬化工程で異なる外場を印加することにより、液晶と重合物とからなり、その内部で屈折率が周期的に変化する層構造を有する体積ホログラム光学フィルムを製造することを特徴とする体積ホログラム光学フィルムの製造方法。

【請求項4】請求項1の体積ホログラム光学フィルムを電極間に挟持して、電極間への電場の印加状態によりホログラムの特性を可変にした電極付の体積ホログラム光学フィルム。

【請求項5】請求項1の体積ホログラム光学フィルムまたは請求項4の電極付の体積ホログラム光学フィルムを用いたことを特徴とする窓。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、光重合性化合物を用いた体積ホログラム光学フィルムおよびその製造方法およびそれを用いた窓に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】体積ホログラム光学フィルムとして、樹脂フィルム中に屈折率の異なる層が層状に積層されたものが知られている。これは、例えば光硬化性樹脂に1直線上にない2方向から位相の揃った光線をあてて、干渉を生じさせ、層状に屈折率の異なる層が積層されるようにして製造されている。

## 【発明が解決しようとする課題】

【0003】この場合、光重合開始剤としてはビスイミダゾール類とシクロペンタノン-2,5-ビスメチレン類の組み合わせ等が知られているが、必ずしも、得られた体積ホログラム光学フィルムの耐熱性や耐光性は優れていない。また、従来の光重合開始剤は青色から緑色の光に

は感度が良いものの、赤色から近赤外光に対しては感度が低く、近年需要が増してきたこれらの波長領域の体積ホログラム光学フィルムの製造には適していなかった。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、前記のような課題を解決するためになされたものであり、4級アンモニウム陽イオンとボレート陰イオンからなる光ラジカル重合開始剤とラジカル重合可能な有機化合物と液晶とを必須成分とする光重合組成物に、1直線上にない2方向から位相の揃った光線をあて、それら二つの光線の干渉効果を利用して光重合組成物を硬化させてなり、屈折率が周期的に変化する層構造を有すること特徴とする体積ホログラム光学フィルム、および、その体積ホログラム光学フィルムを電極間に挟持して、電極間への電場の印加状態によりホログラムの特性を可変にした電極付の体積ホログラム光学フィルム、およびその体積ホログラム光学フィルムまたは電極付の体積ホログラム光学フィルムを用いたことを特徴とする窓を提供するものである。

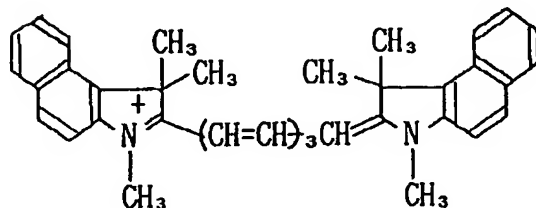
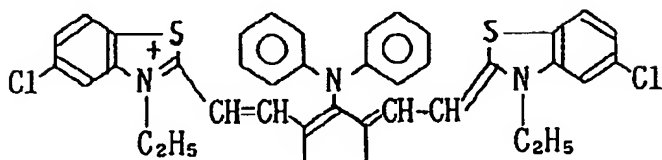
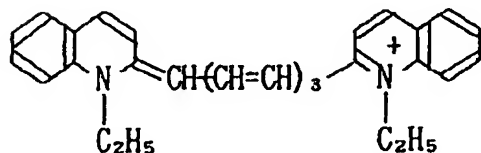
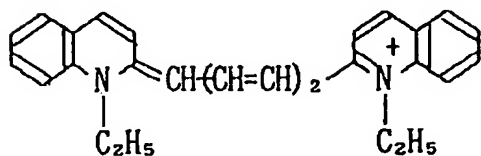
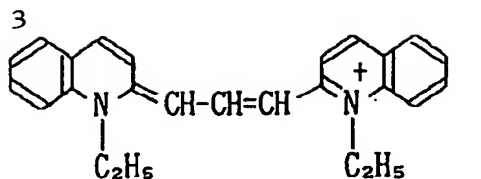
【0005】また、4級アンモニウム陽イオンとボレート陰イオンからなる光ラジカル重合開始剤とラジカル重合可能な有機化合物と液晶とを必須成分とする光重合組成物に、1直線上にない2方向から位相の揃った光線をあて、それら二つの光線の干渉効果を利用して光重合組成物を層状に硬化させる工程と、ついで全体の硬化を完了する工程とからなり、屈折率が周期的に変化する層構造を有することを特徴とする体積ホログラムフィルムの製造方法、および、その2つの硬化工程で異なる外場を印加することにより、液晶と重合物とからなり、その内部で屈折率が周期的に変化する層構造を有する体積ホログラム光学フィルムを製造することを特徴とする体積ホログラム光学フィルムの製造方法を提供するものである。

【0006】本発明の体積ホログラム光学フィルムは、屈折率の高い層と、屈折率の低い層とが繰り返して積層されている。もちろん、屈折率の高い層と屈折率の低い層とが完全に分離した状態でもよいが、通常は徐々に屈折率が変化している。

【0007】本発明では、光重合開始剤として、4級アンモニウム陽イオンとボレート陰イオンからなる光ラジカル重合開始剤を用いる。4級アンモニウム陽イオンが可視光から近赤外に吸収を持っても良い。この場合、可視光から近赤外光によって重合が可能になる。4級アンモニウム陽イオンはシアニンアミニウム、インモニウム系色素等が例示される。具体的な陽イオンとしては、以下のような陽イオンがある。

## 【0008】

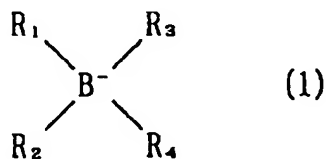
## 【化1】



【0009】ボレート陰イオンは下記一般式(1)で表される。なお、式中 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ および $R_4$ は各々独立に、アルキル基、アリール基、アルキルアリレン基、アリールアルキレン基、アリル基、アルケニル基、アルキニル基、脂環式および飽和または不飽和のヘテロ環式基を示し、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ および $R_4$ の中の少なくとも一個は炭素数1～8のアルキル基または炭素数7～16のアリールアルキレンである。

【0010】

【化2】



【0011】このうち、好ましいボレート陰イオンは、光により分解してトリアリルボロンとアルキルラジカルまたはアリールアルキルラジカルになるものである。\*50

\*れには例えば、トリフェニルブチルボレート陰イオンやトリアニシルブチルボレート陰イオン等がある。

【0012】これらの光ラジカル重合開始剤は、ラジカル重合過程で酸素を吸収しうるN,N-ジアルキルアニリンなどを併用してもよく、有機ホウ素のアンモニウム塩、例えばテトラブチルアンモニウムブチルトリホスフェート等を併用してその分解を促進してもよい。

【0013】本発明で用いるラジカル重合可能な有機化合物は慣用のラジカル重合可能なエチレン性不飽和化合物であればよい。代表的な化合物としては、アクリル系光重合性化合物がある。例えば、各種アクリレートモノマー、アクリレートオリゴマー等を混合して使用する。

【0014】本発明で用いる液晶は、ネマチック液晶、スメクティック液晶等が使用でき、異なる配向状態で異なる屈折率を有する液晶であれば使用できる。また、通常は数種類の液晶材料及び液晶類似構造の非液晶材料を混合して、所望の屈折率異方性、誘電率異方性、液晶性を示す温度範囲、閾値電圧等を得られるように組成物として用いられる。

【0015】電極付基板間に挟持して電場を印加する場合には、特に、正の誘電異方性を有するネマチック液晶とラジカル重合可能な有機化合物（モノマー、オリゴマー等）との組み合わせが好ましい。そして、その重合物（後述する他の固形物になる物質も含有する場合にはそれも含めた）の屈折率( $n_p$ )が、使用する液晶の常光屈折率( $n_o$ )または異常光屈折率( $n_e$ )とほぼ一致するようにされることが好ましい。特に、液晶の常光屈折率( $n_o$ )とほぼ一致するようにされることが好ましい。

【0016】本発明では、これにさらにホログラムの形成を容易にするため、熱重合可能なモノマーや未硬化物の混合液に可溶なポリマー性バインダーを併用してもよい。このポリマー性バインダーとしては、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸エステル等が挙げられる。このほか、これに粘度調整剤、着色剤、色素等の添加剤を添加しても良い。

【0017】本発明では、液晶は通常全組成物中10wt%～75wt%とされる。10wt%未満では液晶を混合した利点が充分生かされないし、75wt%を超えるとフィルム形状を保ちにいくためである。より好ましくは、20wt%～70wt%とされる。

【0018】本発明では、この光ラジカル重合開始剤とラジカル重合可能な有機化合物と液晶とを必須成分とする光重合組成物を用いる。これに、第1工程として、1直線上にない2方向から位相の揃った光線をあて、それら二つの光線の干渉効果を利用して光重合組成物を層状に硬化させる。次いで、第2工程として、光または熱等により全体の硬化を完了する。これにより、屈折率が周期的に変化する層構造を有する体積ホログラム光学フィルムを製造する。

【0019】本発明では、この2つの硬化工程の内、いずれかの工程中に、電場、磁場等の液晶を特定方向に配向させる外場を印加することが好ましい。もちろん、両工程に夫々異なる配向を生じる外場を印加してもよい。これにより、液晶と重合物とからなり、その内部で屈折率が周期的に変化する層構造を有する体積ホログラム光学フィルムを製造することができる。

【0020】このようにして製造した体積ホログラム光学フィルムは、外場を印加せずに製造した体積ホログラム光学フィルムよりも、層間での屈折率の差を大きくすることが可能である。液晶分子は外場の印加により、特定の方向に配向する。この外場により強制的に配向させられた液晶分子が、重合物の重合時にその界面に何らかの影響を与え、外場を取り去っても同じ配向を保とうとするためか、硬化物の網目自体の形状に変化を与えるためと思われる。通常は一方の工程時にのみ、外場を印加すればよいが、2つの工程の両方に異なる外場をかけて、異なる配向状態としてもよい。

【0021】また、第1工程で光重合組成物が光の干渉により硬化すると、ラジカル重合可能な有機化合物が重

合により析出してくる。その際に、重合がおきている層では、残った組成物が液晶過剰になり、周辺の重合がおきていない層の光重合組成物と均一化しようとする力が働き、比較的重合物が多い層となる傾向がある。逆に、第2工程で全体硬化する際に硬化する残りの層では、比較的重合物が少ない層となる傾向がある。これにより、層間の屈折率差が大きくなるとも思われる。

【0022】この外場を印加する場合、具体的には電極付の基板間に光重合組成物を挟持して、光線を当てて硬化させる方法がある。より具体的には、電極付の基板上に光重合組成物を供給し、その上にもう1枚の電極付の基板を重ね合わせるか、一對の電極付の基板の周辺をシールしてセルを形成し、その中に光重合組成物を注入する等して挟持して硬化させる方法がある。この電極を用いて、外場としての電場を印加する。

【0023】この電極付の体積ホログラム光学フィルムは、製造後の使用時にこの電極間に電場を印加することにより、通常そのホログラム特性を変化させることができる。使用時に電場を印加しない用途の場合には、体積ホログラム光学フィルムの製造時にのみ電極間に挟持するようにすればよい。

【0024】電極付基板としては、ITO( $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ )、 $\text{SnO}_2$ 等の透明電極付のガラス、プラスチック等の透明基板が使用できる。もちろん、その一部に金属線等の不透明電極が形成された基板にしたり、画素電極毎に薄膜トランジスタ(TFT)、薄膜ダイオード、金属絶縁体金属非線形抵抗素子(MIM)等の能動素子を設けたアクティブマトリクス基板にしたりしてもよい。また、鏡等の用途では、一方の電極は反射電極であってもよいし、基板も不透明基板であってもよい。

【0025】この体積ホログラム光学フィルムは、屈折率の異なる層によって回折を行う。本発明では、従来光重合の開始が困難であった可視光から近赤外に吸収を持つ4級アンモニウム陽イオンを用いた場合、可視光から近赤外の波長で光重合を開始できる。このため、屈折率の異なる層のピッチを大きく取ることができるので、可視光から近赤外の波長でホログラム特性を生じせしめることができる。

【0026】本発明ではこのようにして、屈折率が異なる層が積層される。この屈折率差は理想的には、2つの層間で屈折率 $n_1$ が $n_2$ に急激に変化するものであるが、実際の体積ホログラム光学フィルムでは、通常徐々に屈折率が変化している。このため、その屈折率の高い層の中の最大値を $m$ 、屈折率の低い層の中の最小値を $n_2$ とし、屈折率差 $\Delta n$ を $\Delta n = m - n_2$ で表す。本発明では、この屈折率差 $\Delta n$ は、回折効率と回折光の半値幅に関連するので、大きい程よく、この層間の屈折率差を少なくとも0.02以上とし、好ましくは0.05以上とする。

【0027】この層の数は、所望の回折効率によって決まるが、ピッチ（屈折率の高い層と低い層とを1組にし

10

20

30

40

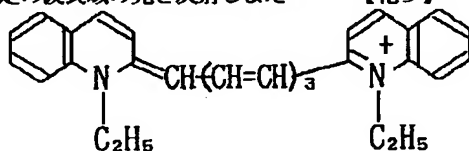
50

て1ピッチとする)にしておおむね10～100程度である。屈折率差 $\Delta n$ が0.2程度の場合、30ピッチ積層することにより、回折効率ほぼ90%を超える。屈折率差 $\Delta n$ が0.1程度の場合には、同程度の回折効率を得るためには、約60ピッチ程度積層する必要がある。

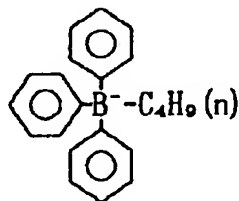
【0028】本発明では、この層構造は、フィルム面に平行であってもよいし、フィルム面に対して特定の角度傾斜していてもよい。フィルム面に平行に近い場合、反射型の体積ホログラムになるし、フィルム面に垂直に近い場合、透過型の体積ホログラムになる。

【0029】この体積ホログラム光学フィルムは、特定の波長域の光を反射または透過させることができる。この用途の1つとして、この体積ホログラム光学フィルムをガラス板やプラスチック板に貼り付けたり、それらの間に挟持した窓がある。特に、本発明の体積ホログラム光学フィルムは、可視光の長波長域の光や近赤外光の領域の反射透過も制御可能である。このため、例えば、近赤外光は反射させ可視光は透過させるというような窓もできる。

【0030】また、電極付の基板間に体積ホログラム光学フィルムを挟持した電極付の体積ホログラム光学フィルムとすることにより、特定の波長域の光を反射または\*



(2)



【0033】露光用の光源として、近赤外半導体レーザー(波長830nm)を光源として用い、ビームエキスパンダーで平行光線とし、これを鏡を用いて二つの光束にした後、1直線上にない2方向からガラス板上に流延した未硬化の混合液に照射した。その後、全体をハロゲンランプ光にあてて硬化を完了させて、体積ホログラム光学フィルムを製造した。

【0034】この体積ホログラムフィルムは850nm付近に反射能を有していた。この体積ホログラム光学フィルムを、一対のガラス板の間にはさみ込んで窓にしたところ、近赤外線を反射し、可視光を透過する窓になった。

#### 【0035】実施例2

実施例1の混合液をITO付のガラス板の上に流延し、テトラヒドロフランを蒸発させ、その後もう1枚のITO付のガラス板を重ね合わせて、近赤外半導体レーザーによる照射時に、電極間にAC100Vを印加して、硬化さ※

\*は透過させる、かつ、その反射特性を電場により変化させることができる。これを用いれば、窓として光の反射透過特性を変化させることができる窓となる。具体的には、電場によって、夏には近赤外光を反射するが、冬には近赤外光も透過させるというような制御が可能になる。

【0031】

【実施例】

実施例1

10 アクリル系光重合性モノマー、オリゴマーと下記式(2)で表される4級アンモニウム陽イオンとボレート陰イオンからなる光ラジカル重合開始剤と、N,N-ジメチルアニリン、ポリビニルブチラール、N-ビニルカルバゾール、2-フェノキシエチルアクリレート、テトラヒドロフラン、液晶として屈折率異方性が0.26の正の誘電異方性のネマチック液晶とを混合し、未硬化の光重合組成物の混合液を得た。この液晶はその常光屈折率( $n_o$ )がほぼ硬化後の重合物の屈折率とほぼ等しく、その混合比は全体に対して40wt%であった。この混合液をガラス板に流延した。

【0032】

【化3】

※せた。

【0036】この体積ホログラムフィルムは850nm付近に反射能を有しており、その反射効率は実施例1よりもやや高いものであった。この電極付の体積ホログラム光学フィルムを、一対のガラス板の間にはさみ込んで窓にしたところ、近赤外線を反射し、可視光を透過する窓になった。その電極間にAC100Vを印加したところ、近赤外線の反射能力が大幅に低下した。

【0037】

【発明の効果】本発明によれば、得られた体積ホログラムフィルムの耐熱性や耐光性は優れており、また、赤色から近赤外光に対して感度が高く、近年需要が増してきたこれらの波長領域の体積ホログラムフィルムの製造に適している。

【0038】また、液晶を併用しているので、硬化工程のいずれかの工程で電場のような外場を印加することに

より、ホログラムとしての反射、透過特性を向上させることができる。

【0039】また、電極付の体積ホログラムフィルムとすることにより、電極間への電場の印加状況によって、

ホログラム特性を可変にできるという利点も有する。

【0040】本発明は、本発明の効果を損しない範囲内で種々の応用が可能である。

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the volume hologram optical film which used the photopolymerization nature compound, its manufacture approach, and the aperture using it.

[0002]

[Description of the Prior Art] That by which the laminating of the layer from which a refractive index differs in a resin film was carried out to the shape of a layer as a volume hologram optical film is known. This hits the beam of light with which the phase gathered from the 2-way which is not on 1 straight line to a photo-setting resin, produces interference, and the laminating of the layer from which a refractive index differs in the shape of a layer is carried out, and it is made and manufactured.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In this case, as a photopolymerization initiator, they are bis-imidazole derivatives and cyclopentanone. - It is 2 and 5. - Although the combination of screw methylene etc. is known, the thermal resistance of a volume hologram optical film or lightfastness which were acquired are not necessarily excellent. Moreover, although the conventional photopolymerization initiator was highly sensitive for a green light from blue, to red to near-infrared light, it was not suitable for manufacture of the volume hologram optical film of these wavelength fields whose need whose sensibility is low and has increased in recent years.

[0004]

[Means for Solving the Problem] It is made in order that this invention may solve the above technical problems. To the photopolymerization constituent used as an indispensable component, the organic compound which consists of the 4th class ammonium cation and a borate anion and in which an optical radical polymerization initiator and a radical polymerization are possible Hit the beam of light with which the phase gathered from the 2-way which is not on 1 straight line, and it makes it come using the cross protection of these two beams of light to harden a photopolymerization constituent. The volume hologram optical film with which a refractive index is characterized by having the layer system which changes periodically, The organic compound which consists of the 4th class ammonium cation and a borate anion and in which an optical radical polymerization initiator and a radical polymerization are possible to and the photopolymerization constituent used as an indispensable component The process which the beam of light with which the phase gathered from the 2-way which is not on 1 straight line is hit [ process ], and stiffens a photopolymerization constituent in the shape of a layer using the cross protection of these two beams of light, Subsequently, the manufacture approach of a volume hologram film that it consists of a process which completes the whole hardening, and a refractive index is characterized by having the layer system which changes periodically, And infrared radiation is reflected using the aperture characterized by using it, and it, and the aperture characterized by making the light penetrate is offered.

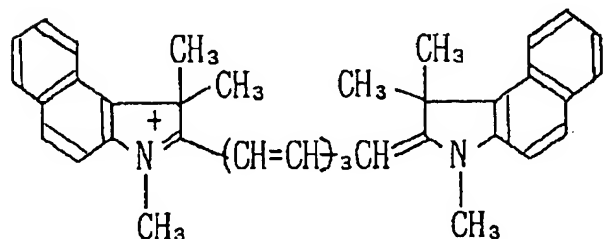
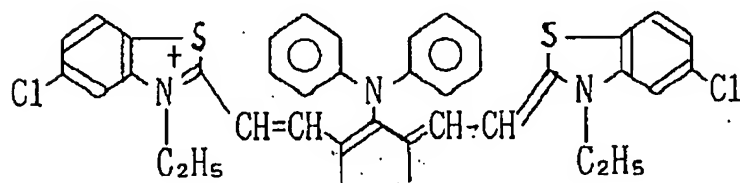
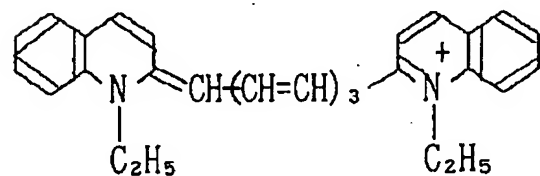
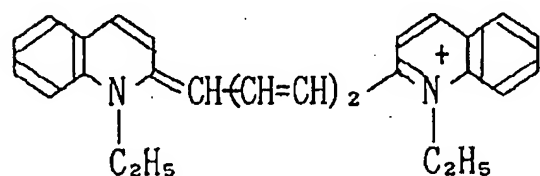
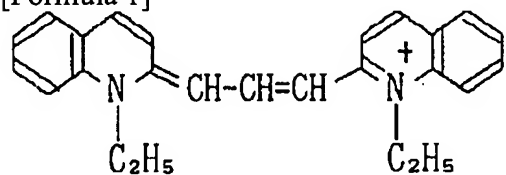
[0005] As for the volume hologram optical film of this invention, the laminating of the low layer of a layer with a high refractive index and a refractive index is carried out repeatedly. Of course, although in

the condition separated thoroughly is sufficient as a layer with a high refractive index, and a layer with a low refractive index, the refractive index is usually changing gradually.

[0006] In this invention, the optical radical polymerization initiator which consists of the 4th class ammonium cation and a borate anion is used as a photopolymerization initiator. In this case, it is desirable that the 4th class ammonium cation has absorption in near-infrared from the light, and, as for the 4th class ammonium cation, it is desirable that they are cyanine aminium and in MONIUMU system coloring matter. There are the following cations as a concrete cation.

[0007]

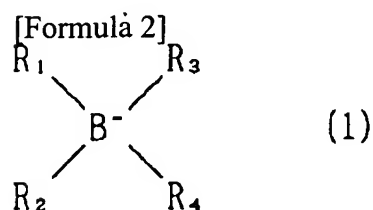
[Formula 1]



[0008] A borate anion is the following general formula (1). It is expressed. in addition, the inside R1, R2, R3, and R4 of a formula -- each -- independent -- the heterocycle type machine of an alkyl group, an aryl group, an alkyl propine radical, an aryl alkylene group, an allyl group, an alkenyl radical, an alkynyl group, alicyclic and saturation, or partial saturation -- being shown -- the inside of R1, R2, R3, and R4 -- at least -- a piece -- carbon number The alkyl group of 1-8, or carbon number It is the aryl alkylene of 7-16.

[0009]





[0010] Among these, light decomposes and a desirable borate anion becomes triaryl boron, an alkyl radical, or an arylated alkyl radical. There are for example, a triphenyl butyl borate anion, a thoria NISHIRU butyl borate anion, etc. in this.

[0011] These optical radical polymerization initiators may use together N and N-dialkyl aniline which may absorb oxygen in a radical polymerization process, may use together, the ammonium salt, for example, the tetrabutylammonium butyl triphosphate etc., of organic boron etc., and may promote the decomposition.

[0012] The organic compound which is used by this invention and in which a radical polymerization is possible should just be an ethylene nature unsaturated compound in which the radical polymerization of common use is possible. There is an acrylic photopolymerization nature compound as a typical compound. For example, various acrylate monomers, acrylate oligomer, etc. are mixed and used.

[0013] In this invention, in order to make formation of a hologram easy further at this, a meltable polymer nature binder may be used together into the mixed liquor of the monomer in which thermal polymerization is possible, or a non-hardened material. In addition, additives, such as a viscosity controlling agent, a coloring agent, and coloring matter, may be added to this.

[0014] In this invention, the photopolymerization constituent which uses as an indispensable component the organic compound in which this optical radical polymerization initiator and radical polymerization are possible is used. The beam of light with which the phase gathered from the 2-way which is not on 1 straight line is hit to this, and it is made to harden a photopolymerization constituent in the shape of a layer using the cross protection of these two beams of light. Subsequently, the whole hardening is completed with light or heat. Thereby, a refractive index manufactures the volume hologram optical film which has the layer system which changes periodically.

[0015] This volume hologram optical film diffracts by the layer from which a refractive index differs. In this invention, photopolymerization can be started on near-infrared wavelength from the light using the 4th class ammonium cation with which initiation of photopolymerization has absorption in near-infrared from the difficult light conventionally. For this reason, since the large pitch of the layer from which a refractive index differs can be taken, the light can be produced and cheated out of a hologram property on near-infrared wavelength.

[0016] In this invention, the laminating of the layer from which a refractive index differs is carried out. Although this refractive-index difference changes rapidly [ a refractive index  $n_1$  ] to  $n_2$  between two layers ideally, with the actual volume hologram optical film, the refractive index is usually changing gradually. For this reason, the minimum value in a layer with low  $n_1$  and refractive index is set to  $n_2$  for the maximum in a layer with that high refractive index, and it is refractive-index difference  $\Delta n$ . It expresses with  $\Delta n = n_1 - n_2$ . At this invention, it is this refractive-index difference  $\Delta n$ . Since it relates to diffraction efficiency and the half-value width of the diffracted light, it is so good that it is large, the refractive-index difference between this layer is made or more into at least 0.02, and it carries out to 0.05 or more preferably.

[0017] Although the number of these layers is decided by desired diffraction efficiency, it is made into a pitch (a layer with a high refractive index and a low layer are made into 1 set, and it considers as 1 pitch), and is ten to about 100 in general. Refractive-index difference  $\Delta n$  0.2 When it is extent, diffraction efficiency exceeds about 90% by carrying out 30 pitch laminating. Refractive-index difference  $\Delta n$  0.1 In being extent, in order to acquire comparable diffraction efficiency, it is necessary to carry out an about 60 pitch extent laminating.

[0018] In this invention, this layer system may be parallel to a film plane, and specification may be

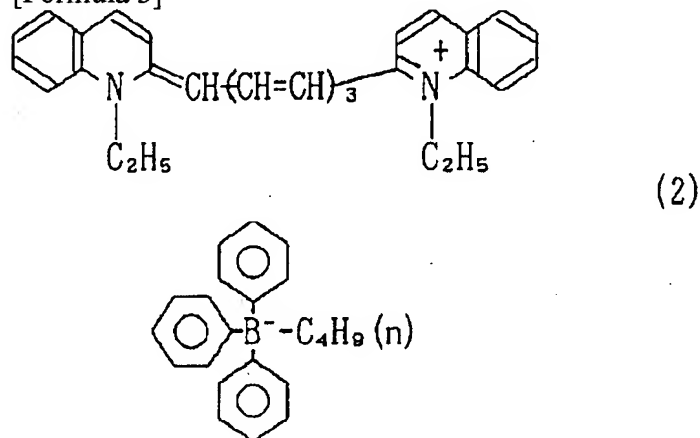
carrying out include-angle dip to the film plane. It becomes at the volume hologram of a reflective mold, and when close to parallel, when vertically close to a film plane, it becomes the volume hologram of a transparency mold to a film plane.

[0019]

[Example] An example 1 acrylic photopolymerization nature monomer, and oligomer and the following type (2) The optical radical polymerization initiator which consists of the 4th class ammonium cation expressed and a borate anion, and N,N-dimethylaniline, a polyvinyl butyral, N-vinylcarbazole, 2-phenoxy ethyl acrylate, the tetrahydrofuran that is a solvent and a methanol were mixed, and the mixed liquor of a non-hardened photopolymerization constituent was obtained. This mixed liquor was cast into the glass plate.

[0020]

[Formula 3]



[0021] After considering as the parallel ray by the beam expander and making this into the two flux of lights as the light source for exposure using a mirror, using near-infrared semiconductor laser (wavelength of 830nm) as the light source, the mixed liquor which is not hardened [ which was cast on the glass plate from the 2-way which is not on 1 straight line ] was irradiated. Then, hit the whole to halogen lamp light, hardening was made to complete, and the volume hologram optical film was manufactured.

[0022] This volume hologram film is 850nm. It had reflective power near. When this volume hologram optical film was put between the glass plates of a couple and used as the aperture, the near infrared ray was reflected and it became the aperture which penetrates the light.

[0023]

[Effect of the Invention] According to this invention, the thermal resistance of a volume hologram film and lightfastness which were acquired are excellent, and to red to near-infrared light, its sensibility is high and they are suitable for manufacture of the volume hologram film of these wavelength fields whose need has increased in recent years.

[0024] Application various by within the limits which does not lose the effectiveness of this invention is possible for this invention.

---

[Translation done.]